PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05294613 A

(43) Date of publication of application: 09.11.93

(51) Int. CI

C01F 7/02 H01L 23/10 // C04B 35/10 C08K 7/18 C09C 3/00

(21) Application number: 03339913

(22) Date of filing: 28.11.91

(71) Applicant:

SHOWA DENKO KK

(72) Inventor:

ODA YUKIO OGAWA JUN

(54) SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain spherical corundum particles having low grinding and abrading power of the particle without lowering characteristic the thermal conductivity, electrical insulation, hardness, etc., of corundum particle and suitable for electric parts.

CONSTITUTION: The objective spherical corundum particle has a single particle maximum diameter of ≤1507μm, an average particle diameter of 5-35μm and an α-ray emission rate of ≤0.01c/cm².hr and free from cutting edge.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294613

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int.Ci. ⁵		識別記号	庁内整理番号	F I 技術表	示箇所
C 0 1 F	7/02	G	9040-4G		
		Z	9040-4G		
H01L	23/10	В			
// C0'4B	35/10	Z	8924-4G		
C08K	7/18	KCL	7242-4 J		
			,	審査請求 有 発明の数2(全 8 頁) 最終頁	に続く
(21)出願番号	ţ	特願平3-339913		(71)出願人 000002004	
				昭和電工株式会社	
(22)出願日		平成3年(1991)11	月28日	東京都港区芝大門1丁目13番9号	
				(72)発明者 小田 幸男	
				神奈川県藤沢市長後1230-4	
				(72)発明者 小川 純	
				神奈川県川崎市中原区北谷町95~1	昭和
				電工上平間寮	
				(74)代理人 弁理士 寺田 實	
		•			

(54) 【発明の名称】 球状コランダム粒子

(57)【要約】

【目的】 コランダム粒子固有の特性である熱伝導率、電気絶縁性、硬度などを損うことなく、粒子の研削、研磨力が少なく電子部材用途に適した球状コランダム粒子を得る。

【構成】 単一粒子が最大径 $150\mu m$ 以下、平均粒子径 $5\sim35\mu m$ であり、かつカッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子であり、 α 線放射量は $0.01c/cm^2$ ・hr以下である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単一粒子が最大径150 μ m 以下、平均粒子径5~35 μ mであり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子。

【請求項2】 単一粒子が最大径 150μ m 以下、平均粒子径 $5\sim35\mu$ mであり、かつカッティングエッジを有しない形状であって、 α 線放射量が0.01c/cm 2 ・hr以下であることを特徴とする球状コランダム粒子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はカッティングエッジを有しない球状コランダム粒子に係り、電子部品の封止材料充てん剤、仕上げラッピング材の原料、耐火物、ガラス、セラミックスおよびそれらを含む複合材における球状骨材に有用な低研磨性、かつフロー特性に優れた球状コランダム粒子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、電子部品が小型化高容量化するの にともなって放熱性の優れたゴム・プラスチック系の絶 緑材料の要求が増加し、充てん剤として熱伝導の大きな アルミナが注目され、溶融シリカや結晶性シリカに代っ て使用されはじめている。特に I Cなど半導体の封止材 料用途では、平均粒子径が5μm 以上好ましくは10μ □ 以上で、かつ1μ□ の微粒から44μ□ 以上の粗粒ま で幅広い粒度分布の粗粒が要求される。かつコランダム (αアルミナ) はモース硬度が大きいため、機械装置の 摩耗が激しいことが知られている。そのため粒子の形状 としてカッティングエッジのない丸味のある球状のもの 30 が望まれる。また、キャスタブル耐火物用途では従来か ら使用されている不規則形状の骨材粒子と微粒子を球形 ないしは球状化することにより、キャスタブル材料の低 水分流動性の改善、焼成収縮率の低下、耐熱クラック性 の改良が図られており、その材料のひとつとして平均粒 子径が 5 μm 以上好ましくは 1 0 μm 以上の球状のコラ ンダム粒子が要求されている。

【0003】 斯様なコランダム粒子として電融アルミナや焼結アルミナの粉砕品が知られているがいずれも鋭いカッティングエッジをもつ不規則形状の粒子であり、そ 40 れ故に研削、研磨材として有用である。又、球状アルミナ粒子を製造する方法として、バイヤー法のアルミナを高温プラズマや酸水素炎中に噴射し、溶融させ急冷することにより球形化するいわゆる溶射法が知られている。しかし、この方法は、熱原単位が大きく、経済的でないばかりか、得られるアルミナはαーAl₂0。(コランダム)が主成分ながら、δーAl₂0。などを副成分として含有するのが通例である。これらの副成分の混在は、アルミナの熱伝導率を小さくする原因になり好ましくない。

【0004】かかる従来法の問題点を解決するため、粒 50 が、現在、電子部品の封止材料の充てん剤として用いら

径が 5μ m 以上の規則形状の α $-Al_2$ 0。(コランダム)粒子を作るために、2,3の新しい方法が提案されている。例えば特公昭 60-33763 号によれば、高ナトリウム含有の水酸化アルミングムを予備脱水後、特定の鉱化剤を添加し、ロータリー・キルンで焼成し粗大粒のアルミナを得る方法が開示されている。又、特開昭 58-181725 号には、乾式吸収アルミナに弗森および/又は、研索を含む鉱化剤を加え、ロータリー・キルンの焼成により、同様のアルミナ粗粒が得られることが示されている。しかるに、これらの方法で作られる粗粒アルミナの形状は前配特開昭 58-181725 号明細掛の図面(顕微鏡写真)に例示される如く、規則的なカッティングエッジを有するもので丸味のある球状のもので

2

[0005]

はない。

【発明が解決しようとする課題】コランダムはモース硬度が大きく、プラスチックやゴムその他の材料に混合充てんするさいに、あるいはアルミナ粒子を充てんした複合材料を成形・加工するさいに、混練・成形加工装置を著しく損傷することが知られている。特にIC、LSI、VLSI等の電子部品の樹脂封止材料の充てん剤として、既存のアルミナ(特に研磨剤や耐火物に使われている電融アルミナや焼結アルミナの粉砕品)を利用しようとすると、その鋭いカッティングエッジのため研削、摩耗が激しくかつ、ボンディング・ワイヤーや半導体素子を損傷することが大きな欠点となっている。

【0006】かかる欠点はIC、LSI、VLSI等の 樹脂封止材に限らず、広く電子部品の電気絶縁用樹脂 や、構造材料用のエンジニアリングプラスチックにアル ミナを充てんし、熱伝導率や耐摩耗性などを改善する用 途目的にとって大きな障害となっている。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記した現状にかんがみ熱伝導率や電気絶縁性、硬度などコランダム粒子固有の特性を損うことなく、粒子の研削、研磨力の少ない充てん剤用あるいは骨材用コランダムの開発を目的として種々研究した結果本発明に到達したものである。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、単一粒子が最大径 150μ m 以下、平均粒子径 $5\sim35\mu$ m であり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子でありさらに必要に応じて上記粒子の α 線放射量が0.01c/cm²・hr以下であることを特徴とする球状コランダム粒子である。

【0009】本発明者らは、従来から研磨材や耐火物の 細骨材に使用されている電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品で、平均粒子径が $5\sim35\mu m$ 、好ましくは $10\sim25\mu m$ の範囲にある粒度のもの(例えば、昭 和電工(株)製RW220F、SRW325Fなど)が、現在、電子窓具の対点は関の本でも知り、不用いた

れている溶融シリカあるいは結晶性シリカ (α-SiO₂) の粉砕品の粒度分布とほぼ同じような分布を有すること に注目した。これらのアルミナは、溶融または1500 ℃~1850℃の高温度で熱処理されているためアルミ ナの結晶が十分に発達しその粉砕物は充てん剤として望 ましい粒度分布を有するものの前述した如く粉砕工程に おいて鋭いカッティングエッジが生成されるため充てん 剤として実用化されていない。

【0010】そこで本発明者らはこれらの粗粒の粒度分 布を維持しつづ、粒子形状の改良について鋭意研究した 10 結果、バロゲン化合物、硼素化合物等、アルミナの鉱化 剤あるいは結晶成長剤として従来から知られている公知 の薬剤を重融アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品に 少量添加し1000℃~1550℃の温度で加熱処理す る方法により、これらアルミナ粗粒子の鋭い角すなわち カッティングエッジが減少し、同時に形状が球状化する ことを見出し本発明を完成するに至ったものである。

【0011】本発明において出発原料として用いられる アルミナ粗粒は、公知の方法で製造される電融アルミナ あるいは焼結アルミナのいずれでも良く、電融あるいは 20 焼結アルミナの粉砕品の粒度分布は沈降法による平均粒 子径が 5μ m ないし 35μ m、好ましくは 10μ m ない し25μ の範囲のもので最大粒子径は150μ を超 えず、好ましくは74μm以下である。平均径が5μm 以下の場合は、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加 する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られる ため本発明を適用する必要がない。又、原料の平均径 が、35 μ m 以上、あるいは150 μ m より大きな粒子 が増えると、粗粒のカッティングエッジの減少が不十分 になるため好ましくない。

【0012】又、粗粒の球状化を促進するために予めア ルミナ水和物特に水酸化アルミニウムやアルミナ・ゲル あるいは熱反応性の良い微粒アルミナを電融アルミナあ るいは焼結アルミナに混合して加熱処理することが有効 であることが見出された。経済的な観点からはバイヤー 法水酸化アルミニウム (ギブサイト結晶) が好ましくそ の平均粒子径10μm 以下のものが最適である。本発明 者等の観測によるとかかる球状化促進剤は、後述する薬 剤と相乗的に粗粒アルミナに作用し、不規則的な鋭いカ ッティングエッジに選択的に吸収され球状化するという 驚くべき現象が認められた。さらに副次的な効果として 特に水酸化アルミニウムあるいはアルミナゲルのような アルミナ水和物を添加することにより、熱処理物の集塊 の凝集力が弱くなり、一次粒子への解砕が容易になると いう特徴が認められた。

【0013】かかる球状化促進剤の最適添加量は、電融 アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品の粒度により異 なるが水酸化アルミニウムを添加する場合、 5 wt %乃至 100wt% (アルミナ換算、電融アルミナあるいは焼結

塊の凝集力が強くなり、又、100wt%を超えると過剰 の水酸化アルミニウムが遊離した微粒のアルミナとして 製品中に混入するので好ましくない。

【0014】熱処理時に添加する薬剤としては、アルミ ナの結晶成長促進剤として公知の単独又は、併用された ハロゲン化合物、特に NaF、CaF2 のごとき弗素化合物及 び/又はMgF2、 Na3 AlF6、B2O3、 H3BO3、 mNa2 O・nB2O 3 、 研弗素化合物などの研素化合物が良く、特に弗化物 と硼素化合物の併用、もしくは硼弗素化合物が好まし い。薬剤の添加量は、加熱温度、炉内の滞留時間、加熱 炉の種類により異なるが効果的な添加濃度は全アルミナ 分に対して0.1~4.0重量%であることが認められ た。

【0015】加熱炉の種類としては単窯、トンネル窯、 ロータリーキルンのような公知の手段でよく、加熱温度 は水酸化アルミニウムなどアルミナ水和物を共存させる 場合はそれがαーアルミナに実質的に転化する温度、す なわち約1150℃以上でなければならず、共存しない 場合は1000℃以上の温度で本発明の目的は達成され る。いずれの場合でも、特に好ましい加熱処理温度範囲 は1350℃以上、1550℃以下である。1550℃ 以上の温度になると、水酸化アルミニウムの共存下でも 集塊の凝集力が強くなり、一次粒子への解砕が容易に進 まなくなる。

【0016】加熱炉の滯留時間は加熱温度によって異な るが粒形が球状化するためには、30分以上、好ましく は1時間ないし3時間程度の滯留時間が必要である。か かる方法により、製造された球状アルミナ粒子は、二次 凝集粒の形態をとるため、公知の粉砕手段、例えばボー ルミル、振動ミル、ジェット・ミルなどにより、短時間 の解砕を経て所望の粒度分布の球状コランダム粒子が得

【0017】又、上記の製法においてウラン、トリア等 の放射性元素の含有量の少ない電融アルミナ又は焼結ア ルミナと球状化促進剤である水酸化アルミニウム等を用 いることにより低α線放射量の球状コランダム粒子を製 造することができる。α線放射量の少ない(0.01c /cm²・hr)球状アルミナは高集積度IC、LSI、 VLSIの樹脂封止材フィラーとして用いる場合、α線 によるメモリー素子の誤動作(いわゆるソフト・エラ 一)を防止する目的のために特に有用である。上記のご とく本発明の要旨は次の如くである。

[0018]

【実施例】以下、本発明について実施例をあげて説明す

(実施例1) 市販の焼結アルミナ粉砕品 (昭和電工 (株) 製SRW-325F、平均粒径12 μm 、最大粒 子径48 μm) 1000 g に対して試薬級の無水弗化ア ルミニウムおよび研酸を、それぞれ20gづつ添加、混 アルミナに対する割合)が好ましい。 $5\, exttt{Wt}\, exttt{%以下では集 }\,\, 50\,\,\,\,$ 合し、アルミナセラミック質耐熱容器に装入し、カンタ

ル電気炉内にて温度1450℃、3時間加熱後、炉から 取り出した焼成物について硬度を評価し、更にこの焼成 物を振動ポールミル (川崎重工業 (株) 製SM0. 6、 焼成物100gと10mφHDアルミナ・ボール100 0gを装入)にて30分間、解砕し、この解砕物の全Na 20含有量を求め、また粒度分布をレーザ回折法(シーラ ス)により求めると共に走査電子顕微鏡写真 2 扱像(倍 率2500) した。その結果を表1、実施例1の欄およ び第1図に示す。

和電工(株) 製RW-92 (325F)、平均粒径13 μο、最大粒子径48μο)を用い、添加物および配合 量および方法は実施例1と同様にして焼成物およびその 解砕物を得た。この焼成物の硬度および解砕物の全Na20 含有量、粒度分布、α-アルミナ粒子および形状につい て実施例1と同様の方法にて求めた結果を表1、実施例 2の欄および第2図に示した。

6

【0020】 (比較例1) 実施例1と同一の焼結アルミ ナ粉砕品を、薬剤を添加することなく単独にて実施例1 と同一条件にて加熱処理して焼成物およびその解砕物を 得た。これらの試料について実施例1と同様に評価した 結果を表1、比較例1の欄および第3図に示した。

【0021】 (比較例2) 実施例2と同一の粉砕電融ア 【0019】(実施例2)市販の粉砕電融アルミナ(昭 10 ルミナを、薬剤添加することなく単独にて実施例2と同 一条件にて加熱処理して得た焼成物および解砕物の評価 結果を表1、比較例2の欄および第4図に示した。

[0022]

【表1】

		東部第1	- 実簡例 2	比較例 1	比較例2
	原 村 祐島成長剤	SRW (325F) A&F ₃ 2% H ₃ BO ₃ 2%	RW-92 (325F) 周 左 同 左	SRW (325F) t L	RW-92 (325F)
	加熱条件		14500	1450℃×3時間	
	焼成物の硬き	やや願い	面在	同在、	同左
	全ナトリウム分 (Nay0) %	0.01	0.01	C	11
\$,) }	
	如鹿分布 *2	-			
枪	+32 um (%)	6	1.2	ď	α
	-10 µm (%)	25	20	7 4) r
1981	平均粒径(μョ)	16.0	18.5	12.0	ر د د
	ローアルミナ粒子 +3	,			
7	とまれ	5~50 um	回托	I~50 a	11
	未	/ 法	****	不規則形状	上 不 故 門 形 状

振動ポット いんにより30 分解砕した試体にしいたの分を値 *2

フーガー回作紙(ツーカス)による。

【0023】以上の結果から本発明のコランダム粒子 径50 μm であり (表1)、また第1図、第2図に示す ごとく大きさが5μm ないし50μm の丸味のある球状 のα-アルミナ(コランダム)粒子として得られてい る。一方、比較例1および2の試料は加熱処理前後にお いて形状変化は認められず、鋭いカッティングエッジを 有する不規則形状の粒子であることが認められる。以上 実施例および比較例によってみれば、本発明の粒子は従 来品である、鋭いカッティングエッジを有する不規則形 状と全く異なり、粒形の揃ったカッティングエッジのな い球状コランダム粒子であることは明らかである。

【0024】 (実施例3) 実施例1と同様の焼結アルミ (実施例1および2) は平均粒径16.0μm、最大粒 40 ナに対して平均径1μm の微粒水酸化アルミニウムを1 0% (アルミナ換算で外割りの重量%) を添加、混合し 実施例1と同じ種類と量の薬剤を添加し、同様の方法に て焼成、解砕した試料を得た。これについて実施例1と 同様の評価を行った結果、表2、実施例3の欄に示す成 紺を得た。

> 【0025】 (実施例4) 実施例3において水酸化アル ミニウムの添加量を17%とし、他は実施例3と同様の 方法で得た試料の成績を表2、実施例4の欄に示す。

【0026】 (実施例5) 実施例3において水酸化アル 50 ミニウムの添加量を30%とし、他は実施例3と同様の

10

9

方法で得た試料の成績を表2、実施例5の欄に示す。 【0027】(比較例3)実施例5において、薬剤添加 せず、他は実施例5と同様の方法で得た試料の成績を表* *2、比較例3の欄に示す。 【0028】 【表2】

		英簡例3	実簡別4	実植例 5	比較例3
鲢	献				
	SRW325F (wt%)	100	回在	同在	面
	水酸化アルミ (〃)	10	17	30	30
邶	結晶成長剤	A&F3 296	画印件	司在	ئە د
		H ₃ BO ₃ 2 %	画加林	. 同在	ئە ب
乜	加熱条件		14500	1450℃×3時間、	
ベ	焼成物の硬き	雅らやい	画 中	井柱に戦らなる、	回在
	全ナトリウム分 (Na ₂ 0) %	0.01	0.01	0.01	0.25
\$					
	加度分布				
产	+3240 (%)	1.7	1.1	9	-
	-10 um (%)	2.2	28	30	63
쪌	平均粒径 (μm)	19.4	16.5	15.0	80
	ローアルミナ粒子				;
	大路な	5~50 µm	4~50 µm	3~50 μπ	
	光	1 12 14	球状	球伏、1部散粒	不規則形状と散粒の混合

【0029】上記実施例3~5および比較例3の結果によれば、薬剤を添加しない比較例3の試料は微粒水酸化アルミニウムから生成した微細なアルミナ粒子と、粗大な焼結アルミナ粒子の2成分が混じり合った状態になり、後者の粒子の形状変化は認められなかった。一方、薬剤を混合した実施例3~5の試料はいづれも水酸化アルミニウムが焼結アルミナに吸収され、粗大な丸味のある球状のコランダム粒子であった。

【0030】(実施例6)焼結アルミナSRW325F 50 子は大きさが約3 μ m ないし40 μ m の粗大な球状粒子

を焚口の温度を約1350℃に調節したロータリーキルンの尻部より連続的に供給しながら一方の焚口より圧縮空気を用いて研弗化アンモニウムを0.2重量%の濃度(アルミナに対する割合)で、炉内に噴霧した。焼結アルミナの供給量は、1000℃以上の焼成帯での滞留時間が約3時間になるように調節した。焚口から得られた焼成物を、振動ポール・ミルで15分間、解砕し、実施例1~5と同様の評価を行なった。顕微鏡で観察した粒子ではまますが約34mない」404mの20世上を移せれる

であった。

【0031】(実施例7) 市販の粗粒の耐火骨材グレードの焼結アルミナ(昭和電工(株) 製SRW48F)を振動ボールミルにて1時間粉砕し、150メッシュ(タイラー篩、目開き 104μ m) の篩を通過させ、粗粒残分を除去したものに平均粒径約 5μ m の水酸化アルミニ*

*ウムを30重量%混合し、薬剤として無水弗化アルミニウムと硼酸とをそれぞれ2.0重量%づつ添加したものを実施例1と同様の方法にて焼成、解砕して得た試料についての評価成績を表3、実施例7の欄に示した。 【0032】

12

【表3】

			
		実施例7	実施例8
原:	 6	SRW 481	F RW-92
		の粉砕品*1	(200F)
水酸化:	アルミニウム	30%	30%
(5 μ ₁	n)		
結晶成長剤		AIF, 25	6 同左
		Ha BOa "	,
加熱条件		1450	0℃ 3時間
焼成物の硬さ		非常に柔らかい	7 同左
	全ナトリウム分	0.02	0. 02
	(Na ₂ 0 wt%)		
分	粒度分布		
	±32μm (%)	2 6	3 5
析	-10 " (%)	1 2	15
	平均粒径 (μm)	21.7	25.6
盘	αーアルミナ粒子		
	大きさ	5~80 μm	5~80 μm
	1	1	

* 振動ポールミル1時間粉砕後、150Me'の篩を通過させたもの (平均径11µm)

【0033】(実施例8) 市販の電融アルミナ(昭和電工(株) 製RW-92(220F)、平均粒径28.5 μm、最大粒径196μm)の150メッシュ篩下粒子に対して実施例7と同様の方法により得た試料についての評価成績を表3、実施例8の欄に示した。

【0034】なお比較のため水酸化アルミニウムを混合 しない試料についても同様の試験を行なった。 (表示せず)

実施例 7 および 8 の操作で水酸化アルミニウムを混合しなかったものは、焼成物の粒子同士が半融状態で結合し、ミルによる解砕が困難であったが、水酸化アルミニウムを共存させたものは容易に 1 次粒子まで解砕することができた。実施例 7、8の試料についても、粒度分布の測定や電子顕微鏡による観察を行ない表 3 に示す通り、実施例 7 および 8 のいずれも粒子の大きさが 5 μ m ないし 8 0 μ m の球状の粗大な α - アルミナ粒子から、構成されることが確かめられた。

【0035】 (実施例9) 市販の低α線タイプのアルミ 50

ナ (α線放射量 0.01 c/c m² · hr以下) を、電融 して得たインゴットを放射性元素のコンタミが混入しな い条件で解砕・粉砕・分級して得た平均径20μπ、最 大粒子径74μm の電融アルミナ粗大粒子 (α線放射量 0. 005 c/c m²・br) に公知の方法で得た低α線 タイプ (α線放射量0.005c/cm² · hr) の水酸 化アルミニウム(平均径5μm)を30wt%混合し、薬 40 剤として硼酸及び無水弗化アルミニウムを各々 0.5 wt %添加しアルミナ・セラミック質の耐熱容器に装入し、 カンタル電気炉にて1500℃の温度で3時間、加熱し た。焼成物を振動ポールミルで約30分間、粉砕したも のについて粒度分布、電子顕微鏡により粒子の大きさ、 形状を評価したところ、大きさが3μm ないし50μm の球状の粗大・アルミナ粒子に変化していることを確か めた。また、この試料の α 線放射量は0.004c/cm²・hrであった。

[0036]

【発明の効果】以上により明らかな通り、本発明のアル

BEST AVAILABLE COPY

(8)

特開平5-294613

14

ミナ粒子は、いずれも幅広い粒度分布を有し、個々の粒 子が球状の形をしており、半導体封止樹脂の用途で機械 装置の摩耗が少なく、かつ成形時の流れのよいフィラー として有用である。さらに被研削面に切削傷を生じない 仕上げラッピング材の原料として、又、キャスタブル耐 火物やガラス、セラミックスなどの用途における粗大骨 材成分としてフロー特性、強度、耐熱クラック性を改良 することが期待される。

13

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明球状コランダム粒子の電子顕微鏡写真 (実施例1)。

【図2】本発明球状コランダム粒子の電子顕微鏡写真 (実施例2)。

【図3】従来品コランダム粒子の走査電子顕微鏡写真 (比較例1)。

【図4】従来品コランダム粒子の走査電子顕微鏡写真 (比較例2)。

【図1】 [図2] 【図3】 【図4】 **沙江加州的水坝安东**亚山 27 出北海道6mm美型 2014 定时代明万典 **Y**. 77

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 0 9 C 3/00

識別記号 PBP

庁内整理番号

6904-4J

FΙ

技術表示箇所